UEBER

NITROANTHRACHINON-α-DISULFONSÄURE UND IHRE DERIVATE

NEBST

BEITRÄGEN ZUR KENNTNISS DER ANTHRACHINON-α-DISULFONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

EDUARD SCHNEIDER

AUS ST. PETERSBURG.

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0163

Die Nitrosubstitutionsprodukte der Anthrachinondisulfonsäuren sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus habe ich im Anschluss an die Nitration der Anthrachinonmonosulfonsäure vorläufig die am leichtesten zugängliche Säure, die sogenannte Anthrachinon-α-Disulfonsäure in Angriff genommen.

Es ist mir gelungen, ein Nitrosubstitutionsprodukt derselben darzustellen. Die Amidosäure aus diesem jedoch habe ich nicht in reinem Zustande isoliren können, weil die Amidogruppe beim Erwärmen dieser Verbindung in wässeriger Lösung leicht und vollständig durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Auf diese Weise habe ich die Oxyanthrachinondisulfonsäure in reinem Zustande erhalten.

Die Amido- und Oxyderivate der Anthrachinon-α-Disulfonsäure sind rothe Farbstoffe — einzelne von bedeutender Schönheit.

Eine Kalischmelze der von mir dargestellten Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure habe ich vorläufig noch nicht ausgeführt.

Bei den Reductionsversuchen, die ich aus der Anthrachinondisulfonsäure angestellt habe, behandelte ich unter Anderem das Bleisalz dieser Säure mit Schwefelwasserstoff. Es ist schon früher beobachtet worden, dass die überstehende Lösung sich dabei grün färbt, dass jedoch beim Eindampfen diese grüne Färbung verschwindet.

Es gelang mir, durch Eindampfen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff oder eines indifferenten Gases diese grüne Lösung zu einem schwarzgrünen Körper einzutrocknen,

welcher nach der Ansicht des Herrn Professor Claus als eine Hydrochinondisulfonsäure anzusprechen ist.

Um mich auf diesem Gebiete zu orientiren, habe ich einige vorläufige Versuche ausgeführt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindung scheint es mir nur möglich, ihre Constitution zu beweisen, indem man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein beständigeres Derivat darstellt.

Endlich habe ich noch, um nach allen Seiten hin zu charakterisiren, die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure studirt.

Mein Ausgangsmaterial, das anthrachinon-α-disulfonsaure Natron, habe ich in grossen Mengen aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a/Rh. bezogen.

Das anthrachinon-α-disulfonsaure Natron der erwähnten Firma zeichnet sich durch seine Reinheit aus.

Grosse Mengen desselben in Wasser gelöst hinterlassen einen nur geringen unlöslichen Rückstand, der, wie es scheint, zum grössten Theil aus Eisenoxyd und Sandkörnern besteht.

Das Rohprodukt zeigt eine gelbbraune Farbe. Aus mit Salpetersäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, fällt es als schön hellgelbes Pulver aus. Um mich von der Reinheit meines Ausgangsmaterials zu vergewissern, führte ich einige Metallbestimmungen vom Rohprodukt aus.

I. 0,5170 g bei 150° getr. Subst. gaben 0,1785 g Na_2SO_4.
II. 0,5191 g bei 150° getr. Subst. gaben 0,1755 g Na_2SO_4.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Na	11,16 %	11,18	10,95

Darstellung der Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure.

a. Behandlung von anthrachinon-α-disulfonsaurem Natron mit Nitrirungsgemisch.

Ich versuchte zuerst die Nitrosäure durch Behandlung von anthrachinon-α-disulfonsaurem Natron mit einem Nitri-

rungsgemisch von rauchender Salpeter-Schwefelsäure darzustellen, da schon früher Claus in Gemeinschaft mit Mai-Houl[1]) auf diesem Wege aus dem anthrachinonmonosulfonsauren Natron die Nitroanthrachinonmonosulfonsäure erhalten hatte.

Dieses Verfahren zeigte sich zur Erreichung meiner Aufgabe völlig unbrauchbar: die Löslichkeitsverhältnisse der Nitroanthrachinondisulfonsäure und des Glaubersalzes liegen eben nicht weit genug auseinander. Durch oftmalige Umkrystallisation aus verdünnter Salpetersäure gelingt es zwar annähernd die Nitrosäure von Glaubersalz zu trennen, aber um grössere Mengen einer vollkommen reinen Säure auf diesem Wege darzustellen, muss man unverhältnissmässig viel Zeit und Mühe aufwenden.

Ich versuchte, wie schon oben erwähnt, das durch Nitration erhaltene Rohprodukt durch fraktionirtes Krystallisiren aus verdünnter Salpetersäure zu reinigen. Hierbei zeigte es sich, dass die ersten Fraktionen nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure am reinsten erhalten werden konnten. Eine Portion, die ich durch fraktionirtes Krystallisiren in drei Theile zerlegt hatte, gab folgende Resultate:

Fraktion I enthielt 4,4 % SO_4Na_2
„ II „ 27,4 % „
„ III „ 28,9 % „

Die reinste Säure, welche es mir auf diesem Wege durch oftmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure darzustellen gelang, enthielt noch 1,72 % SO_4Na_2. Eine Stickstoffbestimmung gab in Folge dessen statt 3,38 % N, welche die Theorie verlangt, 3,12 N.

b. Behandlung von anthrachinon-α-disulfonsaurem Natron mit rauchender Salpetersäure.

Meine Absicht war das nitroanthrachinon-α-disulfonsaure Natron zur Darstellung des Nitrosulfonchlorids zu verwenden und aus letzterem durch Behandlung mit Wasser die Nitrosäure zu gewinnen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. Band XV, Seite 1514.

Zu dem Zwecke erhitzte ich 50 g anthrachinon-α-disulfonsaures Natron auf freiem Feuer mit 300 g rauchender Salpetersäure. Sodann wurde die Salpetersäure unter fortwährendem Zusatz von Wasser auf dem Dampfbade verjagt.

Es zeigte sich, dass das anthrachinon-α-disulfonsaure Natron nur zum geringsten Theil in die Nitroverbindung umgewandelt war.

0,7763 g bei 150° getr. Subst. gaben bei 734,5 mm Barometerstand und 21° Temperatur 4,25 cc N = 0,0046699 g N bei normalem Druck und 0° Temperatur = 0,75 % N.

Dieses unvollständig nitrirte Produkt wurde noch mehrere Mal mit einem Ueberschuss von rauchender Salpetersäure erhitzt und das Reactionsprodukt abermals auf Stickstoff quantitativ geprüft.

1,2289 g bei 150° getr. Subst. gaben bei 750 mm Druck und 17° Temperatur 8,76 cc N = 0,007963 g, bei normalem Druck und 0° Temperatur = 0,64 % N.

Aus obigen Resultaten ist zu ersehen, dass anthrachinon-α-disulfonsaures Natron durch blosses Kochen mit rauchender Salpetersäure höchst unvollkommen nitrirt wird — im Gegensatz zum anthrachinonmonosulfonsauren Natron, welches nach Claus[1]) durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure in nitroanthrachinonmonosulfonsaures Natron übergeführt wird.

c. Behandlung von Anthrachinon-α-Disulfonchlorid mit
1) Nitrirungsgemisch,
2) rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung.

Bevor ich auf die Beschreibung dieser Versuche eingehe, gestatte ich mir einige Beobachtungen über das Anthrachinon-α-Disulfonchlorid mitzutheilen.

Ich stellte das Anthrachinon-α-Disulfonchlorid dar, indem ich das Natronsalz mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler 2 Stunden im Oelbade auf 150° erhitzte und sodann das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirte.

Ich fand, dass es zweckmässig ist auf 75 g Natronsalz 100 g Phosphorpentachorid anzuwenden. Das Rohprodukt

[1]) Ber. d. deut. chem. Gesellsch. Band XV. p. 1515.

wurde mit viel heissem Wasser gewaschen, sodann mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte.

Ich constatirte durch mehrere Analysen, dass das Sulfonchlorid auf diese Weise leicht ganz rein erhalten werden kann, wenn nur sorgfältig ausgewaschen wird. Man kann in diesem Falle vom lästigen Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig oder Benzol, worin sich bekanntlich das Sulfonchlorid löst, Abstand nehmen.

Die folgenden zwei Chlorbestimmungen sind von einem Produkt ausgeführt, welches blos durch Auswaschen mit Wasser gereinigt worden war.

I. 0,6355 g Subst. gaben 0,4435 g AgCl = 0,1097 g Cl = 17,26% Cl.

II. 0,6894 g Subst. gaben 0,4793 g AgCl = 0,1185 g Cl = 17,18% Cl.

Berechnet für $C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$	Gefunden I.	II.
Cl 17,28%	17,26	17,18

Der auf diese Weise dargestellte Sulfonchlorid zeigte gepulvert eine gelblich braune Farbe. Sein Schmelzpunkt lag um einige Grade niedriger als der Schmelzpunkt des aus Benzol umkrystallisirten Produktes.

Erhitzt man das Anthrachinon-α-Disulfonchlorid über seinen Schmelzpunkt, so entweicht schweflige Säure und es sublimiren verschiedene chlorhaltige Körper, welche es mir leider noch nicht gelungen ist zu trennen, da die Ausbeuten beim Sublimiren stets sehr geringfügig waren.

Jedenfalls verläuft die Reaction nicht so glatt wie beim Anthrachinonmonosulfonchlorid, welches sich nach der Angabe von Mai-Houl[1]) glatt in Monochloranthrachinon und schweflige Säure spaltet.

Ich erhitzte ferner Anthrachinon-α-Disulfonchlorid im zugeschmolzenen Rohre mit absolutem Alkohol unter Einhaltung derselben Bedingungen wie sie Mai-Houl für das Anthrachinonmonosulfonchlorid vorschreibt. Ich erhielt als

[1]) Inauguraldissertation. Freiburg i. B. 1881.

Reactionsprodukte: Anthrachinon-α-Disulfonsäure, Chloräthyl und Aethyläther.

Ein gechlortes Anthrachinon konnte ich nicht nachweisen, ebensowenig einen Aethyläther der Sulfonsäure.

Ich behalte es mir vor, diese interessanten Unterschiede im chemischen Verhalten des Monosulfonchlorides und Disulfonchlorides eingehender zu studiren.[1])

1) Einwirkung von Nitrirungsgemisch auf Anthrachinon-α-Disulfonchlorid.

15 g Anthrachinon-α-Disulfonchlorid wurden mit 300 g Nitrirungsgemisch (gleiche Theile rauchende Schwefel- und Salpetersäure) erhitzt. Das Sulfonchlorid löste sich sehr langsam auf. Nach Beendigung der Reaction, d. h. nachdem keine Untersalpetersäuredämpfe mehr auftraten, wurde mit Wasser verdünnt und von einer kleinen Menge eines festen Körpers abfiltrirt. Dieser Körper erwies sich als unverändertes Anthrachinon-α-Disulfonchlorid und nicht etwa Nitrosulfonchlorid.

0,6320 g exsicatortrockne Subst. gaben 0,4368 g AgCl = 0,10805 g Cl = 17,09 % Cl.

Berechnet für

$C_{14}H_6(SO_2Cl)_2O_2$	Cl	=	17,28 %
$C_{14}H_5(SO_2Cl)_2NO_2O_2$	Cl	=	15,77 „
Gefunden:	Cl	=	17,09 „

Aus dem Filtrat von diesem ungeränderten Anthrachinon-α-Disulfonchlorid fiel beim Concentriren und Erkalten die Nitrosäure aus.

Eine qualitative Prüfung auf Stickstoff und der mikroskopische Befund zeigten mir, dass ich es wirklich mit der Nitrosäure zu thun hatte.

---

[1]) Auch die Angabe in Auerbach's „Anthracenderivaten" Seite 95 scheint mir eine nähere Untersuchung zu erfordern: Kocht man das Sulfochlorid mit Alkohol, so löst es sich nach und nach auf, und beim Erkalten erhält man kleine glänzende Nädelchen, welche bei 195° bis 200° schmelzen und chlorfrei sind. Der Alkohol reagirt sauer und giebt auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen Niederschlag, so dass das neue Produkt jedenfalls der Diäthyläther der α-Anthrachinondisulfonsäure ist.

Nitrirungsgemisch wirkt mithin auf das Anthrachinon-α-Disulfonchlorid in der Art ein, dass die Nitrosäure gebildet wird.

2) Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anthrachinon-α-Disulfonchlorid in Eisessiglösung.

Die Reaction verläuft unter diesen Bedingungen anders als im vorhergehenden Falle. Das Sulfonchlorid geht in die Sulfonsäure über; eine Nitration findet aber nicht statt.

d. Darstellung der Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure durch Einwirkung von Nitrirungsgemisch auf anthrachinon-α-disulfonsaures Blei und anthrachinon-α-disulfonsaures Barium.

Vortheilhafter als nach den vorhergehenden Methoden, rein und in grossen Mengen gewinnt man die Nitrosäure, wenn man anthrachinon-α-disulfonsaures Blei oder Barium nitrirt, d. h. solche Salze der Anthrachinondisulfonsäure, welche einerseits die Nitrosäure, andrerseits in Wasser unlösliche schwefelsaure Salze geben.

Ich richtete mein Augenmerk zuerst auf das Bleisalz. Bei seiner Darstellung zeigten sich unvermuthete Schwierigkeiten.

Versetzt man eine Lösung von anthrachinon-α-disulfonsaurem Natron in der Siedehitze mit einem Ueberschuss einer Bleizuckerlösung, so fällt das Bleisalz erst nach mehrtägigem Stehen in gelben Krusten aus.

Die Mengen des so gewonnenen Produktes bleiben stets weit hinter der theoretischen Ausbeute zurück. — In einer Veröffentlichung, welche Herr Professor Claus gemeinschaftlich mit mir erscheinen liess[1]), wurde der Vermuthung Ausdruck gegeben, dass nicht ein einheitliches Bleisalz entsteht, sondern dass neben dem normalen schwerlöslichen Salz auch leichter lösliche saure (?) gebildet werden müssten. Wir stützten uns hierbei auf die Angabe von Hrn. Strumper, welcher angab, ein derartiges saures Salz der Anthrachinonmonosulfonsäure gefunden zu haben, welches der Formel: $(C_{14}H_7O_2SO_3)_2Pb + (C_{14}H_7O_2SO_3H)_2$ entspricht. —

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1883, Seite 907.

Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse gab für meinen Fall ganz andere Resultate:

Ich untersuchte vor Allem das sich zuerst ausscheidende schwerlösliche Bleisalz. Dasselbe entspricht der Formel des neutralen Bleisalzes $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2$.

0,5385 g bei 150° getr. Subst. gaben beim Glühen 0,2852 g $PbSO_4 = 36{,}18\,\%$ Pb.

Berechnet für $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2$.		Gefunden.
Pb	36,12 %	36,18 %.

Aus dem Filtrat von diesem schwerlöslichen Bleisalz wurde durch Concentriren und häufiges Umkrystallisiren ein Produkt gewonnen, welches sich als ein Gemenge von anthrachinondisulfonsaurem Natron und anthrachinondisulfonsaurem Blei erwies. Auffallend ist die beträchtliche Löslichkeit dieses Gemenges, obgleich seine Componenten schwer löslich sind: anthrachinon-α-disulfonsaures Blei ist in Wasser schwer löslich, ebenso das anthrachinon-α-disulfonsaure Natron.

1 Gewichtstheil des Gemenges löst sich in 3,4 Gewichtstheilen Wasser von 11°.

Ich analysirte drei verschiedene Portionen dieses Gemenges nach verschiedenen Methoden.

I. 0,6560 g bei 160° getr. Subst. wurden mit conc. Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene $PbSO_4$ unter Einhaltung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln abfiltrirt. Die Menge des $PbSO_4$ betrug 0,0333 g = 3,46 %.

II. 0,5994 g bei 160° getr. Subst, wurden im Porzellantiegel unter Zusatz von Schwefelsäure vorsichtig geglüht. Der Rückstand = 0,2162 g wurde mit Wasser digerirt und von $PbSO_4$ abfiltrirt, welches nach dem Glühen 0,0285 g wog. Im Filtrat, welches das schwefelsaure Natron enthielt, wurde die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Chlorbarium bestimmt. Es wurden 0,3121 g SO_4Ba gefunden, welche 0,1902 g SO_4Na_2 entsprechen = 10,27 % Na.

III. 0,7163 g bei 160° getr. Subst. wurden in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Aus-

fällung des Bleies eingeleitet. Das abfiltrirte Schwefelblei wurde mit rauchender Salpetersäure zu $PbSO_4$ oxydirt und als solches gewogen.

Es wurden gefunden:

$$0{,}0328\,g\ PbSO_4 = 3{,}12\,\%\ Pb.$$

Das Filtrat wurde durch Eindampfen concentrirt, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und die Flüssigkeit sodann im Platintiegel eingedampft und geglüht. Das zurückbleibende SO_4Na_2 wog $0{,}2131\,g = 9{,}63\,\%$ Na.

In Procenten ausgedrückt zeigt mithin:

Portion I.	Na	nicht bestimmt		
	Pb	3,46 %		
„ II.	Na	10,27	oder 91,98 %	$C_{14}H_6(SO_3Na)_2O_2$
	Pb	3,23	8,94 %	$C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2$
			100,92	
„ III.	Na	9,63		
	Pb	3,12		

Die Natriumbestimmung der Analyse III ist etwas zu niedrig ausgefallen, offenbar wegen der unvermeidlichen Verluste, die mit dieser Methode verbunden sind.

Aus einer Lösung dieses Gemenges fällt beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker, in sehr verdünnter Lösung abermals das unlösliche normale Bleisalz $C_{14}H_6(SO_3)_2PbO_2$ aus. Es scheint also an den Concentrationsverhältnissen zu liegen, vielleicht auch an der längeren oder kürzeren Dauer in welcher man die Flüssigkeiten im Sieden erhält, wie gross die Ausbeute an normalem anthrachinon-α-disulfonsaurem Blei ist.

Ich habe diese Frage vorläufig offen gelassen, weil sich mir im Bariumsalz ein ausgezeichnetes Ersatzmittel bot.

Das Bariumsalz fällt sofort aus, wenn man eine Lösung von anthrachinon-α-disulfonsaurem Natron mit Chlorbarium in der Wärme versetzt. Da es sehr schwer in Wasser löslich ist, so lässt es sich leicht durch Dekantiren und Auswaschen zuerst mit heissem, sodann mit kaltem Wasser rein darstellen.

Beim Nitriren verfuhr ich folgendermassen: 100—150 g Bariumsalz (grössere Mengen finde ich nicht räthlich anzuwenden, weil sich das schwere Salz leicht am Boden des Kolbens zusammenbackt und zum Platzen desselben Anlass giebt) werden mit der achtfachen Menge gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure so lange bis zum Kochen erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten; dann verdünnt man mit der nöthigen Menge Wasser, filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Barium ab und concentrirt das Filtrat durch Eindampfen. Es ist nöthig noch einmal, nach vollständiger Vertreibung der Salpetersäure und wiederholter Verdünnung mit Wasser zu filtriren, um die letzten Reste des schwefelsauren Baryts zu entfernen. Sodann wird die Mutterlauge bis auf ungefähr das Volumen der ursprünglich angewandten Schwefelsäure eingedampft. Die Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure setzt sich dann als gelbe compacte Krystallmasse ab. Die Schwefelsäure wird von der Nitrosäure vermittelst der Bunsen'schen Saugpumpe so weit als möglich abgesaugt, unter Anwendung blos eines Platinconusses und die noch stark schwefelsäurehaltige Nitrosäure zwischen porösen Thonplatten längere Zeit stark abgepresst. Auf diese Weise erhält man die Nitrosäure fast schwefelsäurefrei als ein schwefelgelbes Pulver.

Unter günstigen Bedingungen erhält man die Nitrosäure beim Umkrystallisiren aus concentrirter Schwefelsäure in Krystallen, die bis zu mehreren Millimetern lang werden. Unter dem Mikroskop zeigt sie die Form von Nadeln, welche nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Professor Fischer wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Die Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure krystallisirt aus Wasser und Salpetersäure in mikroskopischen, verfilzten Nadeln; deutlicher sind die Krystalle aus Eisessig und Weingeist. Zur weiteren Reinigung der Säure kann man leider das Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht benutzen, denn beim Stehen an der Luft färbt sich meistens die gelbe Lösung intensiv roth.

In Aether, Chloroform, Petroleumäther ist die Nitrosäure ganz unlöslich. In Wasser ist sie leicht löslich.

1 Theil Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure löst sich in ungefähr 2 bis 3 Theilen Wasser von 13°.

Der Schmelzpunkt, bez. der Zersetzungspunkt der Säure ergab sich zu 181—182° C.

0,6858 g exsicatortrockne Subst. gaben 21,4 cc N bei einem Barometerstand von 725,5 mm und 18° Temperatur, entsprechend 0,024457 g N bei normalem Druck und 0° Temperatur.

Berechnet.	Gefunden.
N 3,38%	3,56%.

Es ist möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass in Analogie mit der Bildung zweier Nitrosäuren aus der Anthrachinonmonosulfonsäure, noch eine zweite isomere, leichter lösliche Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure gebildet wird, die in der concentrirten Schwefelsäure gelöst bleibt. Mit der genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse habe ich mich noch nicht beschäftigt.

Bezüglich der Ausbeute kann ich mittheilen, dass ich beispielsweise aus 100 g anthrachinon-α-disulfonsaurem Blei 42 g Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure (58% der theoretischen Ausbeute) erhalten habe, während die Theorie 72 g verlangt; mithin fehlen 30 g oder 42%, von denen jedenfalls ein beträchtlicher Antheil aus der α-Nitrosäure besteht, die sich ja auch ziemlich leicht in conc. Schwefelsäure löst. Eine Löslichkeitsbestimmung der α-Nitrosäure in conc. Schwefelsäure wird darüber vollkommenen Aufschluss geben.

Die Salze der Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure krystallisiren sämmtlich in mikroskopischen Nädelchen, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches in mikroskopischen glänzenden Drusen krystallisirt. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht in Wasser löslich, ebenso die Salze der alkalischen Erden mit Ausnahme des Barytsalzes, welches schwer löslich ist. Das Silber- und Kupfersalz sind in Wasser leicht löslich. Schwer löslich ist das Bleisalz.

Nitroanthrachinon-α-disulfonsaures Natrium,

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_3Na)_2O_2 + 3H_2O$.

Durch Neutralisiren der Nitrosäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen.

0,3979 g lufttrockne Subst. verloren bei 160° 0,0435 g H_2O.

0,3517 g bei 160° getr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,1143 g Na_2SO_4.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	10,56 %	10,92
Na	10,06 „	10,52

Nitroanthrachinondisulfonsaures Kalium,

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_3K)_2O_2 + H_2O$.

Durch Neutralisation der Nitrosäure mit kohlensaurem Kalium dargestellt. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen.

0,4660 g lufttrockne Subst. verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0119 g H_2O.

0,4485 g bei 160° getr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,1603 g K_2SO_4.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	3,54 %	2,55
Na	15,98 „	16,04

Nitroanthrachinondisulfonsaures Ammonium,

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_3NH_4)_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Durch Neutralisation der Nitrosäure mit kohlensaurem Ammonium dargestellt. Krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen. Zeigt in trocknem Zustande das Aussehen eines blassröthlichen Pulvers und löst sich sehr leicht in Wasser.

0,3759 g lufttr. Subst. verloren bei 160° 0,0089 g H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	1,9 %	2,3 %

Nitroanthrachinondisulfonsaures Barium.

Durch Umsetzung der Nitrosäure mit Chlorbarium dargestellt. Schwer löslich in Wasser. Krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen.

Die Analysen des Bariumsalzes führten zu keinem entscheidenden Resultate. Es bilden sich anscheinend zweierlei Salze: ein saures und neutrales. Es ist mir vorläufig nicht gelungen beide von einander zu trennen.

Nitroanthrachinondisulfonsaures Kupfer,

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_3)_2CuO_2 + 3H_2O.$

Durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kupfer dargestellt. Krystallisirt in mikroskopischen Nädelchen von gelbgrüner Farbe. In Wasser leicht lölich.

0,3923 g lufttrockne Subst. verloren beim Erhitzen auf 160° 0,0454 g H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	11,57	10,21

Nitroanthrachinondisulfonsaures Silber.

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_3Ag)_2O_2 + H_2O.$

Durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Krystallisirt in mikroskopischen glänzenden Drusen. In Wasser leicht löslich.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	2,19%	2,79%

Nitroanthrachinondisulfonchlorid,

$C_{14}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2O_2.$

Das Nitroanthrachinon-α-Disulfonchlorid scheint wenig beständig zu sein. Ich stellte es in der Art dar, dass ich Nitroanthrachinon-α-Disulfonsäure mit PCl_5 zusammenrieb. Es entwich dabei eine grosse Menge Salzsäure. Das Reactionsprodukt wurde sodann allmählich in viel kaltes Wasser eingetragen und mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, bis die Cl-Reaction im Filtrat eine minimale wurde.

Das so erhaltene Rohprodukt wurde nach dem Trocknen über H_2SO_4 analysirt.

Eine Chlorbestimmung durch Glühen mit Aetzkalk gab folgende Resultate:

0,3580 g Subst. lieferten 0,2219 g AgCl = 0,05489 g Cl.

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2O_2$	Gefunden.
Cl = 15,77 %	15,33 %.

Das Nitroanthrachinondisulfonchlorid löst sich in siedendem Eisessig, Toluol und Benzol und krystallisirt besonders schön aus letzterem Lösungsmittel in deutlichen Blättchen und Tafeln von hellgelber Farbe. Es scheint jedoch bei der Behandlung mit siedendem Benzol eine Veränderung zu erleiden, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist:

0,3556 g Subst. lieferten 0,2335 g AgCl = 0,0577 g Cl = 16,24 % Cl.

0,4821 g Subst. gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas 2,5 cc N bei 740 mm Druck und 21° Temperatur = 0,002768 g N bei normalen Druck und 0° Temperatur.

Berechnet	Gefunden.
Cl = 15,77	16,24
N = 3,1	0,57

Der Stickstoff ist also beinahe vollständig aus der Verbindung eliminirt.

Versuche eine Amidoanthrachinondisulfonsäure darzustellen.

Erwärmt man eine Lösung von Nitroanthrachinondisulfonsäure ganz schwach mit Reductionsmitteln als Zinnchlorür, Natriumamalgam, oder kocht man sie mit Natronlauge, selbst mit Ammoniak, so entstehen prachtvolle rothe Färbungen.

Um die Amidosäure in grösseren Mengen darzustellen, suspendirte ich nitroanthrachinondisulfonsaures Blei in viel Wasser und leitete in der Siedehitze Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung des Bleisalzes ein. Das aus-

geschiedene Schwefelblei wurde abfiltrirt und das Filtrat, welches eine dunkelrothe Färbung zeigte nach vorhergehender Entfernung von ausgeschiedenem Schwefel zur Trockne eingedampft.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte beim Zerreiben hellbraunen Strich und löste sich in Wasser leicht und mit intensiv rother Farbe.

Um dieses Produkt zu analysiren trocknete ich eine Portion über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht, eine andere Portion bei 120°.

I. Ueber H_2SO_4 getrocknetes Produkt.

0,7328 g gaben 8,5 cc N bei 732,9 mm Barometerstand und 23° Temperatur = 0,0092268 g N bei normalem Druck und 0° Temperatur.

Portion II. Bei 120° bis zum canstanten Gewicht getrocknet.

1,1203 g Subst. gaben 5,7 cc N bei 741,8 mm Barometerstand und 25° Temperatur = 0,0061978 g N bei normalen Druck und 0° Temperatur.

	Berechnet	Gefunden.	
	$C_{14}H_5(NH_2)(SO_3H)_2O_2$	I.	II.
N	3,65 %	1,26 %	0,55 %.

Diese Resultate zeigen, dass die Amidosäure leicht die Amidogruppe abspaltet. Ich richtete deshalb mein Augenmerk einerseits auf das Zersetzungsprodukt der Amidosäure, andererseits versuchte ich die Amidosäure unter Ausschluss der Wärme darzustellen. Zu dem Zweck stellte ich nur eine Lösung von nitroanthrachinondisulfonsaurem Silber dar und leitete in dieselbe Schwefelwasserstoff ein. Zu Anfang erwärmte ich sie bis auf 50°, um die Zerlegung des Salzes zu befördern und liess dann unter fortwährendem Einleiten von SH_2 erkalten. Nach vollständiger Ausfällung des Schwefelsilbers wurde von demselben abfiltrirt und durch das Filtrat mehrere Stunden lang ein Luftstrom gesaugt um SH_2 zu vertreiben. Die Lösung wurde endlich, nachdem vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt worden war, im Vacuum zur Trockne verdunstet. Das auf diese Weise erhaltene

Produkt zeigte sich wenig von dem aus nitroanthrachinondisulfonsaurem Blei gewonnenen der Farbe und dem Ansehen nach verschieden.

0,6184 g Subst. gaben 5,8 cc N bei 740 mm. Barometerstand um 26° Temperatur = 0,006 2574 g N bei normalem Druck und 0° Temperatur.

Berechnet	Gefunden.
N 3,65 %	1,01 %.

Man ersieht hieraus, dass die Amidosäure sich trotz aller Vorsichtsmassregeln zersetzt hat. Ich habe es deshalb vorläufig aufgegeben die Amidosäure darzustellen.

Oxyanthrachinondisulfonsäure.

Dampft man das Reductionsprodukt, welches man durch Behandlung von nitroanthrachinondisulfonsaurem Blei oder Silber mit Schwefelwasserstoff erhält, mehrfach mit Wasser zur Trockne ein und erhitzt sodann der Rückstand auf 150°, so wird der in der Verbindung enthaltene Stickstoff vollständig eliminirt und man erhält so die Oxyanthrachinondisulfonsäure als ein braungelbes Pulver. Die Oxyanthrachinondisulfonsäure löst sich sehr leicht in Wasser mit tief rother Farbe auf. Sie ist ungemein hygroskopisch; nach kurzem Stehen an der Luft färbt sich das gelbbraune Pulver durch Wasseraufnahme roth. Eine Elementaranalyse der Oxyanthrachinondisulfonsäure gab folgende Zahlen: 0,3035 g Subst. gaben 0,4869 g Co_2 und 0,0640 g H_2O.

Berechnet	Gefunden.
C 43,75 %	43,7 %
H 2,05 %	2,3 %.

Die Salze der Oxyanthrachinondisulfonsäure sind sämmtlich roth gefärbt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. Das Bariumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich — in Salzsäure fast unlöslich. Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich.

Die Analyse des Bariumsalzes stimmte auf die Formel:

$$C_{14}H_5(OH)(SO_3)_2BaO_2 + 3^1/_2 H_2O.$$

0,4567 g lufttrockne Substanz verloren bei 160° 0,0511 g H_2O.

0,3955 g bei 160° getrocknete Subst. hinterliessen beim Glühen 0,1793 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden.
H_2O 10,82 %	11,18
Ba 26,39	26,65.

Reductions- und Oxydationsversuche mit α-Anthrachinondisulfonsäure.

1) Erwärmt man eine Lösung von α-anthrachinondisulfonsaurem Natron mit Zink und Salzsäure, so tritt eine intensiv grüne Färbung auf, welche beim Schütteln an der Luft verschwindet. Macht man die Flüssigkeit alkalisch, so tritt eine schön rothe Färbung auf, welche auf Zusatz von viel Wasser oder beim Schütteln mit Luft vollkommen verschwindet. — Versetzt man die rothe Lösung mit Säuren, so wird sie wieder grün.

2) Mit Zinkstaub allein erwärmt färbt sich die Lösung des anthrachinondisulfonsauren Natrons schmutzig braun. Auf Zusatz von Alkali tritt die charakteristische Rothfärbung auf. Mit Zinkstaub und Natronlauge zugleich erwärmt, tritt in der Lösung sofort die Rothfärbung ein.

3) Die freie α-Anthrachinondisulfonsäure mit Zinn, Zink, Eisen erwärmt, giebt sofort die grüne Färbung, welche beim Versetzen mit Alkali in die rothe übergeht.

4) Behandelt man antrachinon-α-disulfonsaures Blei, welches in Wasser suspendirt ist, mit Schwefelwasserstoff, so erhält man über dem ausgeschiedenen Schwefelblei eine intensiv grüne Lösung; beim Eindampfen oder beim Durchschütteln mit Luft verschwindet diese grüne Färbung. Wenn man aber diese grüne Lösung in einer Schwefelwasserstoff-Kohlensäure oder Wasserstoff-Atmosphäre eindampft, dann erleidet sie keine derartige Entfärbung und man erhält unter diesen Umständen einen dunkel-, fast schwarzgrün gefärbten Eindampfungsrückstand.

Nach der Ansicht des Herrn Professors Claus beruhen

diese Reactionen auf der Bildung von Hydrochinondisulfonsäure resp. von deren Salzen. Ich habe versucht die quantitative Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln. Einige vorläufige Versuche haben mir die Ueberzeugung beigebracht, dass es möglich sein wird, trotz der leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindungen ihre Constitution zu ermitteln.

Versuch I.

Da ich beobachtet hatte, dass die grüne Lösung der muthmasslichen Hydrochinondisulfonsäure leicht beim Schütteln mit Luft entfärbt wird, unter Zurückverwandlung in Anthrachinondisulfonsäure, so hielt ich es nicht für unmöglich, die Wasserstoffatome durch Titration mit Kaliumhypermanganat zu bestimmen. Die grüne Lösung wurde auch thatsächlich durch Kaliumhypermanganatlösung leicht entfärbt; es gelang mir aber nie den Endpunkt der Reaction mit Sicherheit festzustellen, weil die entfärbte Lösung stets von Neuem Kaliumhypermanganatlösung entfärbte. —

Dieses Verhalten liess mich vermuthen, dass Anthrachinondisulfonsäure durch Kaliumhypermanganatlösung oxydirt wird. Ein vorläufiger Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Ich erwärmte eine Lösung von anthrachinondisulfonsaurem Natron mit Kaliumhypermanganatlösung so lange Entfärbung auftrat. Auf 50 g anthrachinondisulfonsaures Natron wurden ungefähr 10 g Kaliumhypermanganat verbraucht. — Es schied sich Braunstein in reichlicher Menge ab. Es wurde von demselben abfiltrirt und das Filtrat, welches stark alkalisch reagirte, zur Trockne eingedampft. Eine Probe des Filtrats, welches zuvor mit Salzsäure angesäuert wurde, gab auf Zusatz von Chlorbarium keinen Niederschlag. Die Einwirkung des Hypermanganats verläuft mithin so, dass kein schwefelsaures Alkali abgespalten wird.

Behufs weiterer Untersuchung wurde der alkalisch reagirende Rückstand mit Essigsäure neutralisirt, die überschüssige Essigsäure auf dem Wasserbade versetzt. Der Eindampfungsrückstand wurde sodann in Wasser gelöst und in der Wärme mit Chlorbarium versetzt. Es schied sich

1) sofort schwefelsaurer Baryt in reichlicher Menge ab. Aus dem Filtrat gewann ich durch oftmaliges fraktionirtes Krystallisiren,

2) ein leicht lösliches Barytsalz,

3) ein leicht lösliches Natronsalz.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Produkte bin ich noch zur Zeit beschäftigt.

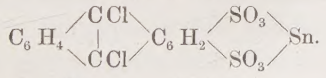
Da mithin der Versuch die Hydroxylwasserstoffatome der Hydrochinondisulfonsäure mittelst Kaliumhypermanganat zu titriren fehl geschlagen war, so ging ich daran, die Zusammensetzung der Hydrochinondisulfonsäure zu ermitteln, indem ich ein Derivat derselben durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid darzustellen versuchte.

Versuch II.

Ich erwärmte eine Lösung von Anthrachinondisulfonsäure mit granulirtem Zinn unter Luftabschluss; filtrirte sodann vom Zinn ab und dampfte die grüne Lösung des hydrochinondisulfonsauren Zinns im Wasserstoffstrom zur Trockne ein. Der Eindampfungsrückstand zeigte eine schwarzgrüne Farbe. Ich rieb denselben mit Phosphorpentachlorid zusammen. Die Einwirkung geschah unter beträchtlicher Salzsäureentwicklung. Das Reactionsprodukt wurde in kaltes Wasser eingetragen und mit kaltem Wasser gewaschen.

Eine Chlorbestimmung, die ich von demselben ausgeführt habe, deutet auf dichloranthracendisulfonsaures Zinnoxydul, indem die Hydroxylgruppen des hydrochinondisulfonsauren Zinns durch Chlor ersetzt worden sind.

0,3263 g Subst. gaben 0,1590 g AgCl = 0,0394 g Cl.



Berechnet für		Gefunden.
Cl	13,57 %	12,20 %

Die Zinnbestimmung fiel zu niedrig aus, offenbar weil sich Zinn als Zinnchlorid in der Hitze verflüchtigt hatte.

Ich hoffe zu sichereren Resultaten zu gelangen, wenn ich die freie Hydrochinondisulfonsäure mit Phosphorpentachlorid behandle.

Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Nitroanthrachinondisulfonsäure bei höherer Temperatur.

Bei der Nitrirung des anthrachinondisulfonsauren Bariums ging mir mehrere Mal die Reaction zu weit. Lässt man nämlich die conc. Schwefelsäure auf die Nitrosäure einwirken, nachdem keine Untersalpetersäuredämpfe mehr auftreten, so tritt eine Schwarzfärbung der Flüssigkeit ein.

Es gehen bei der Nitroanthrachinondisulfonsäure offenbar ähnliche Reactionen vor sich, wie sie Engelsing neuerdings für die Nitroanthrachinonmonosulfonsäure beschrieben hat (Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1883).

Ich habe versucht einen anderen Weg einzuschlagen als Herr Engelsing, um die Reactionsprodukte zu trennen und hoffe auf demselben zu greifbaren Resultaten zu gelangen.

Nachdem ich die rauchende Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf die Nitrosäure bei hoher Temperatur hatte einwirken lassen, so dass die Flüssigkeit ganz dunkel gefärbt erschien, wurde dieselbe in viel Wasser gegossen.

Sie löste sich darin mit prachtvoll roth-violetter Farbe. Diese Lösung wurde mit kohlensauren Baryt neutralisirt, sodann vom schwefelsauren Barium abfiltrirt. Das Filtrat zeigte eine roth-violette Farbe. Es wurde zur Trockne eingedampft.

Der Eindampfungsrückstand zeigte gepulvert eine hellviolette Farbe. Als ich denselben in heissem Wasser zu lösen versuchte, zeigte es sich, dass er nicht gleichmässig löslich war. Es blieb ein dunkelviolettes Salz zurück, welches sich schwer in heissem Wasser löste. Ich vermied es jedoch dieses Verhalten zur Trennung der Componenten des Gemisches zu benutzen, da es mir nicht scharf genug erschien, sondern wandte ein anderes Verfahren an.

Ich hatte nämlich beobachtet, dass die Lösung der Barytsalze mit essigsaurem Blei einen Niederschlag gab.

Ich kochte deshalb die Lösung der Barytsalze mit überschüssigem essigsaurem Blei. Der blassviolette Niederschlag wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Ich

überzeugte mich vor Allem, ob diesem Bleisalz kein schwefelsaures Barium beigemengt sei und konnte die Abwesenheit des letzteren mit Sicherheit constatiren. Ebenso befand sich in der Verbindung kein Stickstoff.

Suspendirt man das Bleisalz in Wasser und zersetzt dann mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei eine gelbe syrupöse Flüssigkeit, welche nach längerem Stehen an der Luft krystallisirt.

Das Filtrat von diesem blassvioletten Bleisalz enthielt einen Ueberschuss von essigsaurem Blei. Um dieses wegzuschaffen leitete ich Schwefelwasserstoff ein. Ich beobachtete dabei, dass zuerst kein Schwefelblei ausgeschieden wurde, sondern glänzende dunkle Krystallflitterchen. Diese Krystallflitterchen lösten sich in heissem Wasser mit dunkelrother Farbe. Beim weiteren Einleiten von Schwefelwasserstoff verschwanden diese Krystallflitterchen unter der grossen Masse des ausgeschiedenen Schwefelbleis.

Nachdem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet worden war, wurde abfiltrirt. Da ich vermuthete, dass der Rückstand neben Schwefelblei noch jene Krystallflitterchen enthielt, so zersetzte ich denselben mit conc. Salzsäure. Nach Entfernung des Chlorbleis erhielt ich auf diese Weise eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen unangenehmen Geruch verbreitete und beim Erhitzen mit Kalilauge alkalisch reagirende, nach Ammoniak riechende Dämpfe abgab.

Das Filtrat endlich vom Niederschlag durch SH_2 enthielt ein leicht lösliches Barytsalz, welches durch Kochen mit absolutem Alkohol, in welchem es unlöslich ist, beinahe weiss erhalten wurde.

Dieses Barytsalz enthält keinen Stickstoff. Dieses Barytsalz wird von Natronlauge unter Abspaltung von $BaSO_4$ zersetzt.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich noch zur Zeit beschäftigt.